

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-012142

(43)Date of publication of application : 28.01.1980

(51)Int.Cl.

C09K 11/14

C09K 11/20

C09K 11/30

G01T 1/10

// H01S 3/16

(21)Application number : 53-084740

(71)Applicant : DAINIPPON TORYO CO
LTD
FUJI PHOTO FILM CO
LTD

(22)Date of filing : 12.07.1978

(72)Inventor : KODERA NOBORU
EGUCHI SHUSAKU
MIYAHARA JUNJI
MATSUMOTO SEIJI
KATO HISATOYO

(54) RADIOGRAPHIC IMAGE CONVERSION METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a practical means for the radiographic image conversion having remarkably improved sensitivity, by the use of a specific accelerated phosphorescent material.

CONSTITUTION: Radiation transmitted through an object is absorbed with (A) Cu and Pb-activated ZnS fluorescent material (ZnS:Cu,Pb), (B) Eu-activated Ba- aluminate fluorescent material (BaO.xAl₂O₃:Eu) and/or (C) alkaline earth metal silicate fluorescent material MII O.xSiO₂:A, wherein A is Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi, and/or Mn). The fluorescent materials are excited with electromagnetic wave having a wave length of $\geq 500\text{nm}$, and the energy stored in the fluorescent material is emitted as fluorescent light. The amount of the activating material in the fluorescent material is pref. 10^{-6} - 5×10^{-3} gram-atom.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—12142

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和55年(1980)1月28日

C 09 K 11/14

7003—4H

発明の数 1

11/20

7003—4H

審査請求 未請求

11/30

7003—4H

G 01 T 1/10

2122—2G

// H 01 S 3/16

6655—5F

(全 6 頁)

⑮ 放射線像変換方法

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑯ 特 願 昭53—84740

⑰ 発 明 者 加藤久豊

⑱ 出 願 昭53(1978)7月12日

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 小寺昇

⑳ 出 願 人 大日本塗料株式会社

小田原市中町1—1—1—905

大阪市此花区西九条六丁目1番
124号

㉑ 発 明 者 江口周作

㉒ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

小田原市飯泉220—1

南足柄市中沼210番地

㉓ 発 明 者 宮原諄二

㉔ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

㉕ 発 明 者 松本誠二

明 細 書

1 発明の名称 放射線像変換方法

あることを特徴とする特許請求の範囲第1
項記載の放射線像変換方法。

2 特許請求の範囲

(3) 前記電磁波がレーザー光であることを特
徴とする特許請求の範囲第1項または第2
項記載の放射線像変換方法。(1) 被写体を透過した放射線を、(a)銅及び鉛
付活硫化亜鉛蛍光体 ($ZnS:Cu, Pb$)、(4) 前記レーザー光がHe-Ne レーザーであ
ることを特徴とする特許請求の範囲第3項
記載の放射線像変換方法。(b)一般式： $BaO \cdot zAl_2O_3 : Eu$ (但し $0.8 \leq$
 $z \leq 1.0$) で表わされるユーロビウム付活
アルミン酸バリウム蛍光体、及び(c)一般式
 $M^II O$ は MgO, CaO, SrO, ZnO 又は BaO 、A は $Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi, Mn$ の内
の少なくとも1つ、 $0.5 \leq z \leq 2.5$) で表
わされるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体
から選ばれる少なくとも1つの蛍光体に吸
収せしめ、しかる後この蛍光体を500nm
以上の長波長可視光線及び赤外線から選ば
れる電磁波で励起して、蛍光体が蓄積して
いる放射線エネルギーを蛍光として放出せ
しめ、この蛍光を検出することを特徴とす
る放射線像変換方法。

(2) 前記電磁波の波長が1000nm以下で

3 発明の詳細な説明

本発明は放射線像変換方法、さらに詳しくは輝尽性蛍光体を利用した放射線像変換方法に関する。

従来、放射線画像を得るために銀塩を使用した、いわゆる放射線写真が利用されているが、近年、特に地球規模における銀資源の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

上述の放射線写真法にかわる方法として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体がある種のエネルギーで励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法が考えられている。具体的な方法として蛍光体として熱蛍光性蛍光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いて放射線像を変換する方法が提唱されている（英国特許第1,462,769号および特開昭51-29889号）。この

3,859,527号）。この方法は上述の方法のように蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱しなくてもよく、従ってパネルは耐熱性を有する必要はなく、この点からより好ましい放射線像変換方法と言える。しかしながらこの方法に使用される蛍光体としてはわずかにセリウムおよびサマリウム付活硫化ストロンチウム蛍光体 ($SrS:Ce,Sm$)、ユーロビウムおよびサマリウム付活硫化ストロンチウム蛍光体 ($SrS:Eu,Sm$)、ユーロビウムおよびサマリウム付活酸化ランタン蛍光体 ($La_2O_3S:Eu,Sm$)、マンガンおよびハロゲン付活硫化亜鉛、カドミウム蛍光体 ($(Zn,Cd)S:Mn,X$ 、但し、 X はハロゲンである)等が知られている程度にすぎず、またこれらの蛍光体を用いた方法の感度は著しく低いものであつて実用的な面から感度の向上が望まれている。

本発明は被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後、この蛍光体を可視

特開昭55-12142(2)

変換方法は支持体上に熱蛍光性蛍光体層を形成したパネルを用い、このパネルの熱蛍光性蛍光体層に被写体を透過した放射線を吸収させて放射線の強弱に対応した放射線エネルギーを蓄積させ、しかる後この熱蛍光性蛍光体層を加熱することによつて蓄積された放射線エネルギーを光の信号として取り出し、この光の強弱によつて画像を得るものである。しかしながらこの方法は蓄積された放射線エネルギーを光の信号に変える際に加熱するので、パネルが耐熱性を有し、熱によつて変形、変質しないことが絶対的に必要であり、従つてパネルを構成する熱蛍光性蛍光体層および支持体の材料等に大きな制約がある。このように蛍光体として熱蛍光性蛍光体を用い、励起エネルギーとして熱エネルギーを用いる放射線像変換方法は応用面で大きな難点がある。一方、励起エネルギーとして可視光線および赤外線から選ばれる電磁波を用いる放射線像変換方法もまた知られている（米国特許第

光線および赤外線から選ばれる電磁波で励起してこの蛍光体が蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出する放射線像変換方法において、感度の著しく高い実用的な放射線像変換方法を提供することを目的とするものである。

本発明者等は上記目的を達成するために上記方法に使用可能な蛍光体を探索してきた。その結果(a)銅及び鉛付活硫化亜鉛蛍光体 ($ZnS:Cu,Pb$)、(b)一般式： $BaO \cdot zAl_2O_3 : Eu$ (但し、 $0.8 \leq z \leq 1.0$)で表わされるユーロビウム付活アルミン酸バリウム蛍光体、及び(c)一般式： $M^{II}O \cdot zSiO_2 : A$ (但し、 $M^{II}O$ は MgO, CaO, SrO, ZnO 又は BaO 、 A は $Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi, Mn$ の内の少なくとも1つ、 $0.5 \leq z \leq 2.5$)で表わされるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体から選ばれる少なくとも1つの蛍光体を用いれば、上記方法は極めて高感度となることを見出し、本発明をなすに至つた。これらの蛍光体にお

ける付活剤の含有量は螢光体の母体に対して
 $0 \sim 0.2$ 特に $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ グラム原子
 であることが好ましい。

本発明の放射線像変換方法は被写体を透過
 した放射線を $ZnS:Cu, Pb$ 螢光体、 $BaO \cdot$
 $Al_2O_3:E$ 螢光体および $MnO \cdot SiO_2:A$
 螢光体に含まれる螢光体の1種もしくは2種
 以上である螢光体に吸収せしめ、しかる後、
 この螢光体を 500 nm 以上の長波長可視光
 線および赤外線から選ばれる電磁波で励起し
 てこの螢光体が蓄積している放射線エネルギー
 を螢光として放出せしめ、この螢光を検出
 することを特徴とする。

本発明の放射線像変換方法を概略図を用い
 て具体的に説明する。第1図において、11
 は放射線発生装置、12は被写体、13は可
 視ないし赤外線蛍性螢光体層を有する放射線
 像変換パネル、14は放射線像変換パネルの
 放射線潜像を螢光として放射させるための励
 起源としての光源、15は放射線像変換パネ

ルより放射された螢光を検出する光電変換装
 置、16は15で検出された光電変換信号を
 画像として再生する装置、17は再生された
 画像を表示する装置、18は光源14からの
 反射光をカットし、放射線像変換パネル13
 より放射された光のみを透過させるためのフ
 イルターである。15以降は13からの光情
 報を何らかの形で画像として再生できるも
 のであればよく、上記に限定されるものではな
 い。

第1図に示されるように、被写体12を放
 射線発生装置11と放射線像変換パネル13
 の間に配置し、放射線を照射すると、放射線
 は被写体12の各部の放射線透過率の変化に
 従つて透過し、その透過像（すなわち放射線
 の強弱の像）が放射線像変換パネル13に入
 射する。この入射した透過像は放射線像変換
 パネル13の螢光体層に吸収され、これによ
 つて螢光体層中に吸収した放射線量に比例し
 た数の電子または正孔が発生し、これが螢光

体のトラップレベルに蓄積される。すなわち
 放射線透過像の蓄積像（一種の潜像）が形成
 される。次にこの潜像を光エネルギーで励起
 して顕在化する。すなわち 500 nm 以上の
 長波長可視光線および赤外線から選ばれる電
 磁波を螢光体層に照射してトラップレベルに
 蓄積された電子または正孔を追出し、蓄積像
 を螢光として放射せしめる。この放射される
 螢光の強弱は蓄積された電子または正孔の数、
 すなわち放射線像変換パネル13の螢光体層
 に吸収された放射線エネルギーの強弱に比例
 しており、この光信号を例えば光電子増倍管
 等の光電変換装置15で電気信号に変換し、
 画像再生装置16によつて画像として再生し、
 画像表示装置17によつてこの画像を表示す
 る。

次に本発明の放射線像変換方法において用
 いられる放射線像変換パネルおよび蓄積像を
 螢光として放射せしめるための励起光源につ
 いて詳しく説明する。

放射線像変換パネルの構造は第2図-(a)に
 示されるように支持体21とこの支持体21
 の片面上に形成された螢光体層22よりなる。
 この螢光体層22は $ZnS:Cu, Pb$ 螢光体、
 $BaO \cdot Al_2O_3:E$ 螢光体および $MnO \cdot SiO_2:A$
 螢光体から選ばれる螢光体の1種もしくは2
 種以上から形成されている。

次に放射線像変換パネルの製造方法の一例
 を以下に示す。まず螢光体8重量部と硝化綿
 1重量部とを溶剤（アセトン、酢酸エチルお
 よび酢酸ブチルの混液）を用いて混合し、粘
 度がおよそ50センチストークスの塗布液を
 調製する。次にこの塗布液を水平に置いたポ
 リエチレンテレフタレートフィルム（支持体）
 上に均一に塗布し、一昼夜放置し自然乾燥す
 ることによつて約 300μ の螢光体層を形成
 し、放射線像変換パネルとする。支持体とし
 ては例えば透明なガラス板やアルミニウムな
 どの金属薄板等を用いても良い。

なお、放射線像変換パネルは第2図-(b)に

示されるような2枚のガラス板等の透明な基板23, 24間に蛍光体を挟みこんで任意の厚さの蛍光体層22とし、その周囲を密封した構造のもので良い。

本発明の放射線像変換方法において上述の放射線像変換パネルの蛍光体層を励起する光エネルギーの光源としては、500nm以上の長波長可視領域および赤外領域の一方または両方にバンドスペクトル分布をもつた光を放射する光源の他にHe-N₂レーザー光(633nm)、YAGレーザー光(1064nm)、ルビーレーザー光(694nm)等の単一波長の光を放射する光源が使用される。特にレーザー光を用いる場合は高い励起エネルギーを得ることが出来る。レーザー光の中でも特にHe-N₂レーザー光を用いるのがより好ましい。

第3図は本発明の放射線像変換方法の放射線像変換パネルの蛍光体層に用いられるZnS:Cu,Pb蛍光体に管電圧80KV_pのX線

特開昭55-12142(4)
を照射した後、波長の異なる光エネルギーを与えた時放射される蛍光の強度変化を示すもの(いわゆる励起スペクトル)であるが、第3図から明らかなようにZnS:Cu,Pb蛍光体の場合、励起可能な波長範囲は500~1500nmの範囲にあるが750nm付近の励起光を用いるのが、放射される蛍光の強度が強く、本発明の目的である感度向上のためには良いことがわかる。すなわちZnS:Cu,Pb蛍光体の場合最適励起波長は600~950nmの間にあることが認められる。本発明の放射線像変換方法に用いられる各蛍光体の有効励起波長を示すと第1表の通りであるが、これら蛍光体はその励起スペクトルが500~1500nmにわたって2つのバンドをもち、特にその短波長側の励起バンドのピーク強度が強い。このことから励起に用いられる光エネルギーは1000nm以下であるのがより好ましい。

第 1 表

蛍 光 体	励起可能な波長範囲	好ましい励起波長範囲
ZnS:Cu,Pb	600~1500nm	600~950nm
BaO·xAl ₂ O ₃ :Eu	650~1200nm	650~1000nm
M ^{II} O·xSiO ₂ :A	500~1100nm	500~700nm

第4図はZnS:Cu,Pb蛍光体に管電圧80KV_pのX線を照射した後蛍光体試料を分割し、照射直後から一定時間毎に750nmおよび1300nmの励起光で励起した時に放射される蛍光量の変化を相対的に示したのであり、曲線aが1300nmで励起した場合、曲線bが750nmで励起した場合である。この第4図から明らかなように1300nmで励起した場合(曲線a)の方が750nmで励起した場合(曲線b)より退行性(フェーディング)が大きい。これは赤外線

で放射される領域のトラップが浅く、退行性(フェーディング)現象が顕著なためであり、従って情報の保存期間が短かく、実用上は余り好ましくない。例えば画像を得るに際してパネルの蛍光体層を赤外線でスキヤニングして励起し、放射される光を電気的に処理する操作を取り入れることが度々行なわれるが、蛍光体層の全面スキヤニングにはある程度の時間がかかるため、同じ放射線量が照射されていても始めの読出し値と最後の読出し値にずれが生じる恐れがある。このような理由からも本発明の放射線像変換方法に用いる蛍光体としてはトラップが深く、より高エネルギーの光、すなわちできるだけ短波長の光で効率よく励起されるものがより望ましいが、上述のごとく、本発明の方法に用いられる各蛍光体は好ましい励起波長範囲が1000nm以下の領域にあり、従ってフェーディングが少なく蛍光体層に蓄積された放射線像の蓄積保存能が高いものである。

本発明において、光エネルギーによつて励起された結果、蛍光体層より放出される蛍光を検出することを要するが、この際、放出される蛍光と励起光の反射光とを分離することが S/N 比を向上せしめる上で必要である。ところで、蛍光体層から放出される蛍光を受光する光電変換器は、一般に600nm以下の短波長の光エネルギーに対して感度が高くなるので、蛍光体層から放出される蛍光は出来る限り短波長領域にスペクトル分布をもつたものが望ましい。本発明において用いられる蛍光体はいずれもかかる特性を備えている。すなわち、本発明において用いられる蛍光体はいずれも500nm以下に主ピークを有する発光を示すため、励起光との分離が容易であり、受光器の分光感度ともよく一致するので、効率良く受光できる結果、受像系の感度を高めることが可能となる。第5図に本発明に用いられる蛍光体に、管電圧80KV_pのX線を照射した後、 $Hg-Ni$ レーザー光で励起

した時の発光スペクトルを一例として示す。図中、曲線aは $BaO \cdot 6Al_2O_3 : Eu^{2+}$ の発光スペクトルで、そのピークは435nmであり、曲線bは $BaO \cdot SiO_2 : Cs$ の発光スペクトルでそのピークは425nmである。第2表は本発明の放射線像変換方法の一例の感度を $SrS:Eu, Sm$ 蛍光体を用いた従来公知の方法の感度と比較して示すものである。第2表に於て、感度は放射線像変換パネルに管電圧80KV_pのX線を照射した後、これを $Hg-Ni$ レーザー光で励起し、その蛍光体層から放射される蛍光を受光器(分光感度 $S-5$ の光電子増倍管)で受光した場合の発光強度で表わしたものであり、 $SrS:Eu, Sm$ 蛍光体を用いた従来公知の方法を1とした相対値で示してある。

第 2 表

№	蛍 光 体	相対感度
1	$SrS:Eu, Sm$ (10^{-4})(10^{-4})	1
2	$ZnS:Cu, Pb$ (10^{-4})(10^{-4})	700
3	$BaO \cdot Al_2O_3 : Eu$ (5×10^{-3})	150
4	$BaO \cdot SiO_2 : Cs$ (10^{-4})	300

上記第2表から明らかなように本発明の放射線像変換方法(№2～№4)は従来公知の放射線像変換方法(№1)よりも著しく高感度である。

以上説明したように本発明は感度の著しく高い放射線像変換方法を提供するものであり、従来の放射線写真法にかわる方法としてその工業的利用価値は非常に大きなものである。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の放射線像変換方法の概略説明図、

第2図-(a)および(b)は本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルの断面図、

第3図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $ZnS:Cu, Pb$ 蛍光体の励起スペクトルを示すグラフ、

第4図は本発明の放射線像変換方法に用いられる $ZnS:Cu, Pb$ 蛍光体の退行性を示すグラフ、

第5図は本発明の放射線像変換方法に用いられる蛍光体の発光スペクトルを示すグラフである。

- 1.1 ……放射線発生装置 1.2 ……被写体
1.3 ……放射線像変換パネル
1.4 ……光源 1.5 ……光電変換装置
1.6 ……画像再生装置 1.7 ……画像表示装置

18 …… フィルター

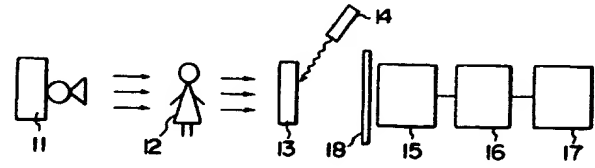
21 …… 支持体 22 …… 螢光体層

23, 24 …… 透明支持板

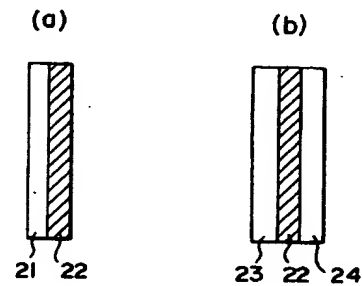
特許出願人 大日本塗料株式会社
富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳田 征史
外 1 名

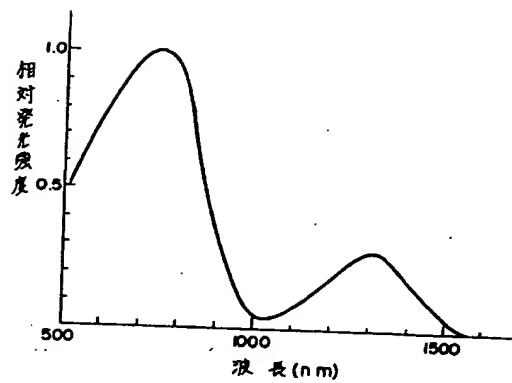
第 1 図



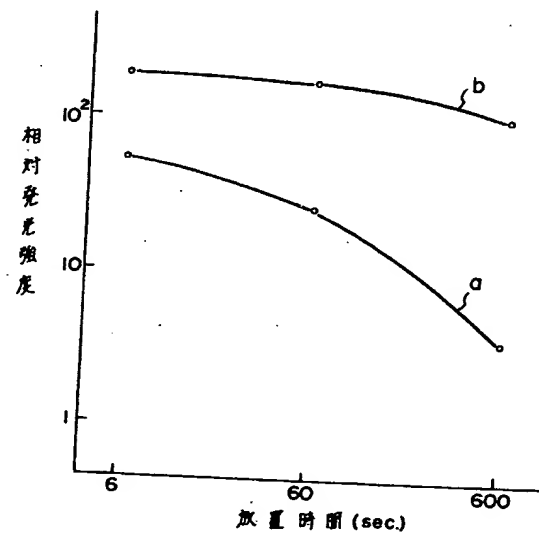
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

